Über eine neue Art von Umlagerung bei Ketoximen, eine allgemeine Reaktion zur Umwandlung einer Keto-Methylen-Verbindung in das entsprechende Amino-Keton.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen
vorgelegt

von

Ging-Gang Hu
aus Pecking-China

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen
1933

Datum der Prüfung: 30. Juni 1932.

Referent: Professor Dr. Meisenheimer und Neber.

Dekan: Professor Dr. Machatschki.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. P. W. Neber im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. P. W. Neber

für das mir in reichem Maße erwiesene Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstand des Instituts

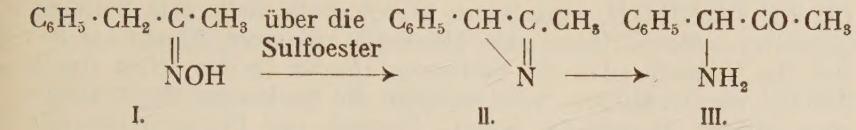
Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer

herzlichst zu danken für das mir während meiner Studienzeit stets bewiesene Wohlwollen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550010_0045

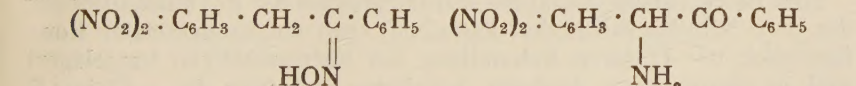
In früheren Arbeiten [1]) haben P. W. Neber und Mitarbeiter gezeigt, daß die Umwandlung der Sulfoester von Ketoximen (I) bestimmter sterischer Konfiguration bei der Verseifung mit Natriumäthylat nicht zu den bei der Beckmannschen Umlagerung auftretenden Säureamiden führt, sondern zu Aminoketonen (III), eine Reaktion, deren Verlauf in Kürze folgendermaßen formuliert wurde:



I. II. III.

Da es inzwischen [2]) den Genannten gelungen war, das bis dahin hypothetisch angenommene Zwischenprodukt (II) bei einem zweifach nitrierten Aethylenimin in Substanz zu fassen, galt es zunächst, die Richtigkeit der Anschauung über den Reaktionsverlauf durch weiteres Belegmaterial zu stützen.

Hatte es sich bisher um gemischt aromatisch-aliphatische Ketoxime mit endständiger Methylgruppe gehandelt, so wurde nun das entsprechende 2,4-Dinitro-desoxybenzoin in den Bereich der Untersuchung gezogen, da auch hier wegen der Schwerlöslichkeit der Zwischenprodukte mit der Isolierung des Aethylenimins gerechnet werden konnte. Tatsächlich wird auch in diesem Falle bereits bei der Behandlung des 2,4-Dinitro-desoxybenzoin-oxims (IV) in Pyridinlösung mit p-Toluolsulfochlorid die ungesättigte Base (analog II) in guter Ausbeute erhalten. Zwar wird der Aethyleniminring im Gegensatz zu dem seinerzeit [3]) beschriebenen analogen Körper durch Essigsäureanhydrid nicht geöffnet, wohl aber gelingt die Hydrolyse des Imins durch Schwefelsäure bestimmter Konzentration und führt zum Schwefelsauren Salz des Aminoketon (V).



IV. V.

Abhängig ist die neue Umlagerung allein vom Vorhandensein des Sulforestes am Sauerstoffatom des Oximidostickstoffs, denn bei der Behandlung von z. B. 2,4-Dinitrodesoxybenzoin-oxim in Pyridinlösung mit Acetyl-Benzoyl- oder Cinnamoylchlorid werden die ent-

[1]) A. 449, 109 [1926]; 467, 52 [1928].
[2]) A. 493, 281 [1932].
[3]) A. 493, 289 [1932].

sprechenden Ester aber nie das Aethylenimin erhalten. Daß es sich hierbei tatsächlich um die Acetyl-Benzoyl- usw. Derivate des unveränderten Oxims handelt, ist aus dem Versuchsteil ersichtlich. Und doch muß unter den gleichen Umständen manchmal auch mit der Beckmannschen Umlagerung gerechnet werden, denn der Propiophenon-oxim-p-toluolsulfoester z. B. wird bereits bei längerem Verweilen in salzsaurer Pyridinlösung zum Propionsäurephenylamid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ umgelagert. Welch große Rolle dem Sulforest gegenüber anderen Säureresten überhaupt zukommt, erhellt am besten die Tatsache, daß die Sulfoester unserer Oxime schon durch Alkohol oder verdünnte Schwefelsäure die Beckmannsche Umlagerung erleiden, dagegen die Acetyl-, Benzoyl- und Cinnamoylderivate der gleichen Oxime durch Alkohol überhaupt nicht angriffen und durch verdünnte Schwefelsäure lediglich verseift werden zum Oxim bzw. zum Ausgangsketon.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung interessierte die Frage, wieweit sich die neue Methode der Darstellung von Aminoketonen aus Ketomethylenverbindungen verallgemeinern lasse. Hatten wir doch in einer früheren Arbeit[4]) die Vermutung ausgesprochen, daß die fragliche Umlagerung anwendbar sei auf die Oxime aller Ketone mit der Atomgruppierung $-CH_2-CO-$ vorausgesetzt, daß ihnen die richtige sterische Konfiguration (I) zukomme.

Die Behandlung des soeben beschriebenen 2,4-Dinitrodesoxybenzoin-oxims mit Phosphorpentachlorid liefert ausschließlich und nahezu quantitativ 2,4-Dinitrophenylessigsäure-anilid, es mußte also dem Oxim die syn-Benzylformel (IV) zukommen. Die räumliche Anordnung dieser Oximidoverbindung ist nun gerade entgegengesetzt derjenigen aller bisher von uns untersuchten Oxime. Die Konfiguration spielt demnach keine Rolle bei der Umlagerung, und die Reaktion mußte bei den Oximen aller Ketone von der Gruppierung $-CH_2-CO-$ durchführbar sein.

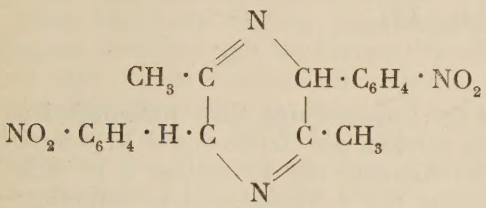
Zum Beweis dieser Annahme wurde zunächst der p-Toluolsulfoester des β-(o-Nitrobenzyl-methyl-ketoxims) (mit entgegengesetzter Konfiguration wie I) durch Behandlung mit Natriumäthylat umgelagert und in ebenso guter Ausbeute wie beim Sulfoester des α-Oxims[5]) über das salzs. Salz des Aminoketons, das 2,5-Dimethyl-3,6-dihydro-3,6-di-(o-nitrophenyl)-1,4-diazin[6]) (VI) erhalten. Die Umlagerung des Desoxybenzoin - oxim-p - toluolsulfoesters (syn - Benzyl - Form) führte über das salzs. Salz zum Desylamin $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$, das in saurer Lösung mit berechneter Menge Natriumnitrit bequem

[4]) A. 449, 121 [1926].

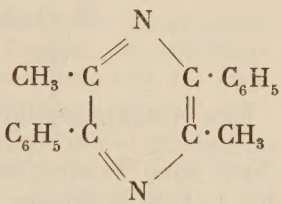
[5]) Die Umlagerung des Sulfoesters vom α-Oxim wurde A. 449, 132 [1926] beschrieben.

[6]) vgl. A. 449, 132 [1926].

in Benzoin übergeführt werden kann. Ausgehend vom Propiophenonoxim (syn-Aethyl-Form) gelangten wir zum α-Keto-β-amino-α-phenyl-propan $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, das durch seine Umwandlung in 2,5-Dimethyl-3,6-diphenyl-1,4-diazin (VII)[7]) charakterisiert wurde.



VI.



VII.

Die Verseifung des Acetophenon-p-toluolsulfoesters (syn-Methyl-Form) lieferte gleichfalls in guter Ausbeute das salzsaure Salz des ω-Amino-acetophenons (VIII), das zu seiner Sicherstellung in ω-Benzoylamino-acetophenon (IX)[8]) umgewandelt wurde.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ VIII.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ IX.

Als letztes Ketoxim mit offener Kette diente das Acetoxim, das über den p-Toluolsulfoester umgelagert werden konnte in Aminopropanon (X), welch letzteres durch Behandlung mit Phenylhydrazin quantitativ in das bekannte[9]) Methylglyoxal-bis-phenylhydrazon (XI) übergeführt werden kann.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$

X.

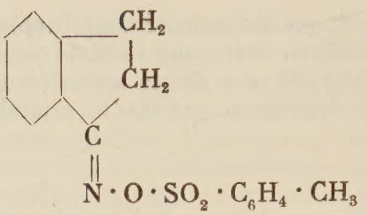
$CH_3 \cdot C(=N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH=N \cdot NH \cdot C_6H_5$

XI.

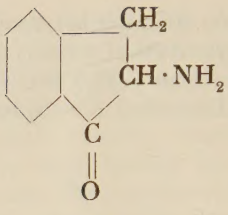
Die neue Art der Umlagerung ist jedoch nicht auf die Oximidoverbindungen mit offener Kette beschränkt, sondern kann mit dem gleichen Erfolg bei cyclischen Ketoximen angewendet werden. Wird z. B. der p-Toluolsulfoester des α-Hydrindonoxims (XII) mit Natriumäthylat in der Kälte verseift, so resultiert in sehr guter Ausbeute das β-Amino-α-hydrindon (XIII).

---

[7]) vgl. Behr-Bregowski B. 30, 1524 [1897]; S. Gabriel, B. 41, 1148 [1908].
[8]) R. Robinson, Soc. 95, 2169 [1909].
[9]) S. Gabriel und G. Pinkus, B. 26, 2203 [1893].



VIII.



IX.

Eine Ausnahmestellung bei der Umwandlung einer Ketomethylenverbindung in das Aminoketon nehmen die Oxime von α-Ketosäuren (bzw. ihren Estern) und Äther-Ketonen ein. Es gelingt z. B. nicht, den p-Toluolsulfoester des Oxims der o-Nitrophenyl-brenztraubensäure mit Kaliumäthylat in der gewünschten Weise umzulagern, hierbei entsteht ausschließlich o-Nitrobenzylcyanid. Und ebensowenig läßt sich die Umlagerung bei den Sulfoestern von Mono- oder Dinitro-phenoxy-aceton-oxim $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(NOH) \cdot CH_3$ durchführen, da das Kaliumäthylat diese Ester gleichzeitig am Äthersauerstoff hydrolisiert, und die Reaktion zu einem unerquicklichen Gemenge verschiedener Substanzen führt.

Beschreibung der Versuche.

2,4-Dinitro-desoxybenzoin-oxim (IV).

32 g 2,4-Dinitro-desoxybenzoin[10]) in 80 ccm Pyridin werden mit einer Lösung von 16 g Hydroxylaminchlorhydrat in 27 ccm Pyridin 6 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, erkalten gelassen und die Pyridinlösung unter Umrühren in Eiswasser eingegossen, wobei das Oxim sich in fester Form abscheidet. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wird es auf Ton abgepreßt und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute: Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol: 30 g schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 142° (A. 412,301: Schmp. 137 bis 139°).

Äthyleniminbase (analog II).

6 g des voranstehenden Oxims werden in 10 ccm Pyridin gelöst und unterhalb 0° mit einer Lösung von 3,8 g p-Toluolsulfochlorid in 6 ccm Pyridin allmählich versetzt. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wird das Reaktionsgemisch langsam unter Umrühren in

[10]) Hergestellt nach Borsche: B. 42, 610 [1909].

Eiswasser gegossen, wobei die Base sofort in fester Form sich ausscheidet. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser aus und trocknet auf Ton. Ausbeute: Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 4,4 g strohgelbe Nadeln vom Schmp. 100°.

Die gleiche Base wird erhalten, wenn an Stelle von p-Toluolsulfochlorid Benzolsulfochlorid verwendet wird.

Auch hier kann aus der Base beim Zusammengeben äquivalenter Mengen derselben mit salzsaurem Pyridin in Pyridin ein allerdings erst nach Wochen auskristallisierendes, farbloses Salz von der analogen Zusammensetzung: Base + Pyridin + Salzsäure erhalten werden, wie es von P. W. Neber und A. Burgard [11]) beschrieben wurde. Während das letztgenannte Salz in Wasser klarlöslich ist dissoziiert das unserige infolge seiner äußerst schwachen Basizität darin vollkommen.

0,1483 g Subst.: 0,3229 g CO_2; 0,0462 g H_2O. — 0,1639 g Subst.: 21,7 ccm N (21°, 732 mm).

$C_{14}H_9O_4N_3$ (283,1) Ber. C 59,34 H 3,20 N 14,84.
Gef. C 59,38 H 3,49 N 14,81.

Schwefelsaures Salz des Aminoketons (V).

1,5 g der Äthyleniminbase werden in feinst gepulvertem Zustand in ein Gemisch von 20 ccm 50%iger Schwefelsäure und 5 ccm Alkohol eingetragen und unter häufigem Verreiben mit einem Glasstabe bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei geht die Base allmählich in Lösung und an ihrer Stelle scheidet sich das schwefelsaure Salz des Aminoketons aus. Beim Unkristallisieren aus einem Gemisch von zwei Teilen Alkohol und einem Teil 2-n Schwefelsäure (1 g Substanz aus 17 ccm Gemisch) erhält man farblose Nadeln, die sich bei 156° zersetzen.

0,1336 g Subst.: 0,2068 g CO_2; 0,0419 g H_2O. — 0,1080 g Subst.: 10,2 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{14}H_{13}O_9N_3S$ (399,19) Ber. C 42,08 H 3,28 N 10,53.
Gef. C 42,21 H 3,51 N 10,58.

Acetyl-(2,4-dinitro-desoxybenzoin-oxim).

3 g 2,4-Dinitro-desoxybenzoin-oxim werden in 5 ccm Pyridin gelöst und unterhalb 0° mit einer eiskalten Lösung von 0,8 g Acetylchlorid in 3 ccm Pyridin versetzt. Nach 2stündigem Stehen im Eisschrank wird in Eiswasser gegossen, wobei der Ester beim Anreiben mit wenig Alkohol erstarrt. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 1,4 g fast farblose Nadeln vom Schmp. 92°.

[11]) A. 493, 284 [1932].

0,1528 g Sust.: 0,3124 g CO_2; 0,0543 g H_2O. — 0,1358 g Subst.: 15,1 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{16}H_{13}O_6N_3$ (343,1) Ber. C 55,96 H 3,82 N 12,24
Gef. C 55,78 H 3,98 N 12,39

Wird 1 g dieses Esters in 8 ccm Alkohol mit 2 ccm einer 20 %igen Schwefelsäure am Steigrohr zwei Stunden erhitzt, so kristallisieren beim Erkalten fast farblose Nadeln, die nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsketon, 2,4-Dinitro-desoxybenzoin, identisch sind.

Benzoyl-(2,4-dinitro-desoybenzoin-oxim).

Werden 3 g 2,4-Dinitro-desoxybenzoin-oxim in analoger Weise mit 1,8 g Benzoylchlorid behandelt, so erhält man beim Aufarbeiten nach 24 Stunden den Ester in einer Ausbeute von 2,7 g. Aus Alkohol umgelöst: schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 136°. Die Verseifung des Esters mit verdünnter Schwefelsäure liefert auch hier das Ausgangsketon zurück.

0,1812 g Subst.: 0,4131 g CO_2; 0,0620 g H_2O. — 0,1296 g Subst.: 12,2 ccm N (22°, 737 mm).

$C_{21}H_{15}O_6N_3$ (405,1) Ber. C 62,22 H 3,71 N 10,37.
Gef. C 62,17 H 3,82 N 10,56.

Cinnamoyl-(2,4-dinitro-desoxybenzoin-oxim).

1,5 g 2,4-Dinitro-desoxybenzoin-oxim werden in 4 ccm Pyridin gelöst und dazu bei 0° eine Lösung von 0,8 g Zimtsäurechlorid in 5 cm Pyridin gegeben. Nach 12 Stunden Stehens im Eisschrank wird in Eiswasser gegossen, wobei das Cinnamoylderivat erst ganz allmählich im Laufe eines Tags erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert: schwach gelbe, derbe Nadeln vom Schmp. 117°. Ausbeute: 1,7 g.

Auch hier führt die Verseifung in der Hitze mit verd. Schwefelsäure wieder zum Keton.

0,1350 g Subst.: 0,3174 g CO_2; 0,0491 g H_2O. — 0,1403 g Subst.: 12,4 ccm N (21°, 733 mm).

$C_{23}H_{17}O_6N_3$ (431,16) Ber. C 64,02 H 3,97 N 9,74.
Gef. C 64,12 H 4,07 N 9,89.

Umlagerung des 2,4-Dinitro-desoxybenzoin-oxims nach Beckmann.

3 g Oxim werden gelöst in einem Gemisch von 50 ccm über Natrium gereinigtem Dioxan und 10 ccm absol. Äther und innerhalb 15 Minuten bei 0° mit 3.2 g gepulvertem Phosphorpentachlorid (1½ Mol-Gewicht) versetzt. Nach häufigem Umschütteln ist nach etwa 30 Minuten das gesamte Pentachlorid in Lösung gegangen. Nach

16stündigem Stehen im Eisschrank und 3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird in 300 ccm Eiswasser eingetragen, wobei das sich ausscheidende Öl sehr rasch erstarrt. Nach dem Abnutschen, Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsikkator: 2,5 g. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man strohgelbe Nadeln vom Schmp. 183°, die 2,4-Dinitro-phenylessigsäure-anilid darstellen. Ein Vergleichspräparat nach der Vorschrift von W. Borsche[12]) ergab mit unserem Präparat keine Schmelzpunktdepression.

0,1035 g Subst.: 13,1 ccm N (23°, 731 mm).
$C_{14}H_{11}O_5N_3$ (301,1) Ber. N 13,95. Gef. N 14,04.

β-(o-Nitrobenzyl-methyl-ketoxim)-p-toluolsulfoester.

In eine Lösung von 2,5 g β-(o-Nitrobenzyl-methyl-ketoxim)[13]) in 10 ccm Pyridin werden bei 0° 2,5 g p-Toluolsulfochlorid feinst zerrieben allmählich eingetragen und die Suspension ohne Rücksicht auf ausgeschiedenes salzs. Pyridin 2 Stunden im Eisschrank, dann 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Eintragen in Eiswasser scheidet sich zunächst ein Öl ab, das beim Anreiben sehr bald erstarrt. Der Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, auf Ton gepreßt und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 4,5 g. Durch Lösen in wenig Benzol und allmähliche Zugabe von Ligroin (Sp. 40—60°) erhält man farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 124°. Wird der Sulfoester mit 20%iger Schwefelsäure verseift, erleidet er gleichzeitig die Beckmannsche Umlagerung und es resultiert dabei o-Nitrophenylessigsäure-methylamid: $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (nach Schmp. 145° und Mischschmelzpunkt). Aus diesem Befund geht einwandfrei hervor, daß dem p-Toluolsulfoester dieselbe syn-Benzyl-Konfiguration zukommt wie dem β-Oxim[14]).

0,1403 g Subst.: 0,2843 g CO_2; 0,0578 g H_2O.
$C_{16}H_{16}O_5N_2S$ (348,22) Ber. C 55,14 H 4,63.
Gef. C 55,27 H 4,61.

2,5-Dimethyl-3,6-dihydro-3,6-di-(o-nitrophenyl-)-1,4-diazin (VI).

3,5 g des voranstehenden β-Toluolsulfoesters, feinst gepulvert, werden übergossen mit 15 ccm absol. Alkohol und bei 0° allmählich eine Lösung von 0,4 g Kalium in 5 ccm absol. Alkohol zugegeben. Nach 3stündigem Schütteln auf der Maschine wird vom p-toluolsulfosaurem Kalium abgesaugt, das Filtrat in 200 ccm Äther gegossen, filtriert und das Filtrat dreimal mit je 50 ccm 2-n Salzsäure gut durch-

[12]) B. 42, 604 [1909].
[13]) Dargestellt nach P. W. Neber, Hartung und Ruopp, B. 58, 1238 [1925].
[14]) Vgl. B. 58, 1237 [1925].

geschüttelt. Beim Einengen der salzsauren Lösung unter vermindertem Druck bei 30—40° hinterbleiben 1,7 g farbloses, salzsaures α-Amino-β-keto-α-(o-nitrophenyl)-propan $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$, aus dem in guter Ausbaute das Diazin (VI) mit dem Schmp. 186° gewonnen wird, das mit dem Diazin aus dem α-Sulfoester [15]) dem Mischschmelzpunkt zufolge identisch ist.

Umlagerung des Desoxybenzoin-oxim-p-toluolsulfoesters in Phenyl-(α-amino-benzyl-)keton (Desylamin).

a) 10,5 g Desoxybenzoin-oxim werden feinst gepulvert eingetragen in 25 ccm Pyridin, wobei das Oxim in Lösung geht, sich jedoch als sehr schwer lösliche Additionsverbindung sofort wieder ausscheidet. Zu dieser Suspension gibt man allmählich unterhalb 0° eine Lösung von 9,5 g p-Toluolsulfochlorid in 15 ccm Pyridin und sorgt durch Umrühren mit einem Glasstab für gute Durchmischung. Nach 4stündigem Stehen im Eisschrank wird in eiskaltes Wasser gegossen, das bald erstarrende Öl abgesaugt, im Mörser feinst zerrieben und auf der Nutsche bis zur Entfernung von jeder Spur von Säure mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen auf Ton und im Exsikkator: 10,5 g, die aus Benzol bei Zugabe von Ligroin als farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 81° erhalten werden. Wegen seiner großen Zersetzlichkeit wurde der p-Toluolsulfoester sofort weiter verarbeitet.

b) 10,8 g des Esters werden in feinster Verteilung aufgeschlämmt in 40 ccm absol. Alkohol und bei 0° mit Kaliumäthylat (1,2 g Kalium in 15 ccm absol. Alkohol) verseift. Nach 2stündigem Stehen im Eisschrank wird abgesaugt, das Filtrat mit 150 ccm Äther verdünnt und die ätherische Lösung zweimal mit je 50 ccm 2-n Salzsäure gut durchgeschüttelt. Beim Einengen der wässerigen Lösung unter vermindertem Druck hinterbleiben 5,5 g salzs. Desylamin, das nach dem Umkristallisieren aus absol. Alkohol bei 234° unter Zersetzung schmilzt [16]). Werden 1,2 g des Salzes in 20 ccm Wasser und 5 ccm 2-n-Salzsäure gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 0,4 g Natriumnitrit in 3 ccm Wasser versetzt, so trübt sich die Flüssigkeit sofort. Wird nach 5 Stunden der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, werden 0,5 g (nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt) reines Benzoin erhalten.

Propiophenon-oxim-p-toluolsulfoester.

Es ist nicht empfehlenswert, den Ester aus dem Oxim und p-Toluolsulfochlorid in Pyridin darzustellen, da er zu leicht, bereits durch

[15]) Vgl. P. W. Neber und A. v. Friedolsheim, A. 449, 134 [1926].
[16]) Vgl. C. 1913, II, 1307.

salzsaures Pyridin, in der Kälte die Beckmannsche Umlagerung erleidet zum Propionsäure-phenylamid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH : C_6H_5$ vom Schmp. 106°[17]).

Werden zu einer „Löung" von 3 g Propiophenonoxim in 30 ccm 2-n Natronlauge (das Natriumsalz des Oxims kristallisiert in der Kälte sofort aus) bei 0° auf einmal eine Lösung von 3,8 g p-Toluolsulfochlorid in 20 ccm Aceton zugegeben und gut vermischt, erhält man eine milchige Emulsion. Nach 20 Minuten langem Schütteln wird in die vierfache Menge Eiswasser eingetragen, wobei das ausgeschiedene Öl beim Anreiben sehr rasch erstarrt. Auf Ton abgepreßt, und getrocknet: 4,5 g p-Toluolsulfoester, der aus Benzol-Ligroin in farblosen Kristallen vom Schmp. 65° (unter Zersetzung) erhalten wird. Wegen der großen Zersetzlichkeit des Esters wurde derselbe auch hier gleich wieder verarbeitet.

Umlagerung des Propiophenonoxim-p-toluolsulfoesters in α-Keto-β-amino-α-phenyl-propan.

Zu einer feinen Suspension von 12 g Propiophenon-oxim-p-toluolsulfoester in 40 ccm absol. Alkohol wird innerhalb einer halben Stunde bei 0° eine Kaliumäthylatlösung (1,6 g Kalium, 15 ccm absol. Alkohol) zugegeben, 2 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt und vom Kaliumsalz abgesaugt. Das Filtrat wird in 150 ccm Äther gegossen und die ätherische Lösung zweimal mit je 40 ccm 2-n Salzsäure gut durchgeschüttelt. Beim Einengen der sauren Lösung unter vermindertem Druck bei 30—40° werden 5,7 g farbloses, salzsaures Salz des Amino-propiophenons $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ isoliert. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes scheidet sich bei Zugabe von Ammoniak zunächst ein Öl aus, das bald erstarrt. Beim längeren Kochen mit Alkohol kristallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 125°, die nach dem Mischschmelzpunkt[18]) identisch sind mit 2,5-Dimethyl-3,6-diphenyl-1,4-diazin (VII).

Umlagerung des Acetophenon-oxim-p-toluolsulfoesters in ω-Amino-acetophenon (VIII).

Das Acetophenon-oxim wurde aus dem Keton (30 g) und Hydroxylaminchlorhydrat (18 g) in Pyridinlösung (70 ccm) bei Zimmertemperatur in guter Ausbeute (30 g) erhalten. Die Darstellung des p-Toluolsulfoesters erfolgt wie bisher: Aus 21 g Oxim in 70 ccm Pyridin und 29,6 g p-Toluolsulfochlorid: 28 g Sulfoester, der aus Essigester bei Zugabe von Ligroin in farblosen, derben Kristallen vom Schmp. 79° (unter Zersetzung) erhalten wird.

[17]) Arch. 252, 104—105 [1914].
[18]) Vgl. P. W. Neber und A. v. Friedolsheim, A. 449, 118 [1926].

0,1545 g Subst.: 0,3516 g CO_2; 0,0750 g H_2O. — 0,1567 g Subst.: 6,8 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{15}H_{15}O_3NS$ (289,19) Ber. C 62,24 H 5,22 N 4,85.
Gef. C 62,06 H 5,43 N 4,82.

a) Umlagerung des Sulfoesters mit Alkohol bei Zimmertemperatur: Werden 9 g Ester in feinst verteiltem Zustand in einer Stöpsfelflasche mit 50 ccm absol. Alkohol auf der Maschine geschüttelt, so entsteht nach 10—12 Stunden eine klare Lösung. Nach weiteren 12 Stunden Stehens wird die Lösung im Vakuum bei Zimmertemperatur eingeengt und 6,7 g eines wasserlöslichen Salzes isoliert, das aus absol. Alkohol umkristallisiert, bei 233° sich zersetzt. Nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem aus Anilin und p-Toluolsulfosäure dargestellten Präparat handelt es sich um das p-Toluolsulfonat des Anilins. Aus diesem Befund geht hervor, daß der p-Toluolsulfoester die gleiche (syn-Methyl-)Konfiguration besitzt wie das dazugehörige Oxim.

b) Die Umlagerung mit Kaliumäthylat erfolgt analog wie bisher: Bei der Umsetzung von 20 g Acetophenon-oxim-p-toluolsulfoester in 50 ccm absol. Alkohol mit 2,8 g Kalium in 75 ccm absol. Alkohol wurden isoliert: 8,1 g aus Alkohol umkristalliertes, salzsaures Salz des ω-Amino-acetophenons (VIII), das sich bei 190° zersetzt. Wird eine Lösung von 2,5 dieses Salzes in 50 ccm Wasser bei 0° unter kräftigem Schütteln abwechselnd mit insgesamt 2,5 g Benzoylchlorid und soviel 2-n Nateronlauge versetzt, daß die Lösung schwach alkalisch bleibt, kristallisieren nach kurzer Zeit 2 g eines schwach gelb gefärbten Niederschlages aus, der aus Alkohol in farblosen Nädelchen erhalten wird vom Schmp. 126°, die nach dem Mischschmelzpunkt mit einem auf anderem Weg[19]) dargestellten Präparat sich identisch erwiesen mit ω-Benzoylamino-acetophenon (IX).

Umlagerung von Acetoxim-p-toluolsulfoester in Amino-propanon (X).

Folgende Darstellungsweise des Acetoxims ist empfehlenswert: 29 g Aceton werden allmählich unter kräftigem Schütteln eingetragen in eine Lösung von 35 g Hydroxylaminchlorhydrat und 27 g trocknem Natriumcarbonat in 65 ccm Wasser. Nach halbstündigem Schütteln läßt man das Gemisch 12 Stunden stehen, äthert mehrmals aus und saugt den Äther bei Zimmertemperatur ab: Rückstand auf Ton abgepreßt und getrocknet: 28 g Oxim vom Schmp. 60°.

[19]) Vgl. R. Robinson, Soc. 95, 2169 [1909]; A. Pictet, B. 43, 2387 [1910].

Der p-Toluolsulfoester wird in der bisherigen Weise dargestellt: aus 7,3 g Acetoxim in 10 ccm Pyridin und 19 g p-Toluolsulfochlorid in 22 ccm Pyridin: Nach 2 Stunden (längeres Verbleiben im Pyridin zersetzt den Ester) aufgearbeitet: 22 g Acetoxim-p-toluolsulfoester, der aus Benzol-Ligroin in farblosen Kristallen vom Schmp. 88° (unter Zersetzung) erhalten wird.

0,1556 g Subst.: 0,1617 g $BaSO_4$.
$C_{10}H_{13}O_3NS$ (227,17) Ber. S 14,12. Gef. S 14,27.

Werden 13,6 g dieses Esters, suspendiert in 50 ccm absol. Alkohol, unter den üblichen Bedingungen mit einer Lösung von 2,5 g Kalium in 30 ccm absol. Alkohol verseift, lassen sich 6—7 g reines, schwefelsaures Salz des Aminopropanons (X) isolieren. Erhitzt man 6 g dieses Salzes in 150 ccm Wasser mit 6 g Natriumacetat, 18 g Phenylhydrazin und 18 ccm Eisessig auf 60°, so scheidet sich sehr bald ein gelber Niederschlag ab (8,8 g), der aus viel Alkohol in gelben Nadelbüscheln erhalten wird vom Schmp. 148° und identisch ist mit dem nach S. Gabriel und G. Pinkus [20]) hergestellten Methylglyoxal-bis-phenylhydrazon (XI).

α-Hydrindonoxim-p-toluolsulfoester.

1,5 g α-Hydrindon-oxim werden gelöst in 4 ccm trocknem Pyridin, auf 0° gekühlt und mit einer ebenfalls eiskalten Lösung von 1,9 g p-Toluolsulfochlorid in 4 ccm trocknem Pyridin allmählich versetzt. Nach 18stündigem Stehen im Eisschränk ist die vorher klare Lösung zu einem Brei erstarrt. Derselbe wird abgenutscht und der Filterrückstand mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen 2,2 g. Aus heißem Essigäther erhält man wohlausgebildete Täfelchen vom Schmp. 157° (unter Zersetzung). In Benzol ist das Oxim sehr schwer löslich.

0,1799 g Subst.: 0,4191 g CO_2; 0,0832 g H_2O.
$C_{16}H_{15}O_3NS$ (301,27) Ber. C 63,76 H 5,02.
Gef. C 63,54 H 5,17.

β-Amino-α-hydrindon (XIII) aus α-Hydrindon-oxim-p-toluolsulfoester.

Zu einer Aufschlämmung von 12 g feinst verteiltem Sulfoester des Hydrindon-oxims in 35 ccm absol. Alkohol werden bei 0° eine Lösung von 1,6 g Kalium in 20 ccm absol. Alkohol innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Die Suspension bleibt unter häufigem Umschütteln 2 Stunden bei 0° stehen und wird dann 4 Stunden auf der Ma-

[20]) B. 26, 2203 [1893].

schine geschüttelt. Nun wird abgesaugt, das Filtrat in 150 ccm Äther gegeben und zweimal mit je 40 ccm 2-n Salzsäure ausgeschüttelt. Beim Einengen der rot gefärbten, sauren Lösung im Vakuum werden 5,3 g Salz erhalten. Aus der tief dunkelroten, heißen alkoholischen Lösung kristallisiert das gelbe, salzsaure Salz des β-Amino-α-hydrindons, das sich erst oberhalb 240° zersetzt. Das daraus hergestellte gelbe Pikrat zersetzt sich bei 156°[21]).

o-Nitro-phenylbrenztraubensäure-oxim.

Die Darstellung erfolgt zweckmäßig in folgender Weise: 42 g o-Nitro-phenylbrenztraubensäure werden in 150 ccm Alkohol gelöst, eine Lösung von 17,4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 14,2 g Natriumcarbonat (wasserfrei) in 40 ccm Wasser zugegeben, 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und die alkoholische Lösung 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim in Gestalt seines Natriumsalzes ab, das mit verd. Schwefelsäure zerlegt wird. Das aus Alkohol umkristallisierte Oxim hat den Schmp. 172° gezeigt[22]). Ausbeute: 35 g.

Werden 2,3 g dieses Oxims in 15 ccm Pyridin bei 0° mit einer Lösung von 1,9 g p-Toluolsulfochlorid in 3 ccm Pyridin versetzt, 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen und dann in Eiswasser gegossen, so erhält man als einzig faßbares Produkt eine Substanz, die aus Wasser umkristallisiert den Schmp. 87° zeigt. Der Analyse und dem Mischschmelzpunkt nach ist sie identisch mit o-Nitro-benzylcyanid.

0,1121 g Subst.: 0,2438 g CO_2; 0,0402 g H_2O. — 0,1364 g Subst.: 21,5 ccm N (23°, 730 mm).

$C_8H_6O_2N_2$ (162)	Ber. C 59,26	H 3,72	N 17,29.
	Gef. C 59,31	H 4,01	N 17,46.

o-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-oxim.

75 g des nach der Vorschrift von W. Wislicenus[23]) hergestellten Kaliumsalzes des o-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylesters werden fein gepulvert bei 0° in 300 ccm Alkohol eingetragen, dem vorher eine Lösung von 33 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g wasserfreiem Natriumacetat in 35 ccm Wasser zugegeben war. Dabei wird solange umgerührt, bis die violette Farbe des Salzes verschwunden ist. Wird jetzt abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad 2 Stun-

---

[21]) Vgl. S. Gabriel, B. 29, 2606 [1896]; J. Thiele und E. Weitz, A. 377, 16 [1910].
[22]) Vgl. A. Reissert, B. 41, 3813 [1908], der einen Schmelzpunkt von 161° angibt.
[23]) W. Wislicenus und E. Thoma, A. 436, 45 [1924].

den erwärmt, kristallisiert beim Erkalten ein Teil des Oxims aus, der Rest wird mit Wasser ausgefällt. Aus Alkohol erhält man das Oxim in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 124°. Ausbeute: 49 g.

0,1354 g Subst.: 13,4 ccm N (22°, 738 mm).

$C_{11}H_{12}O_5N_2$ (252,1) Ber. N 11,11. Gef. N 11,12.

p-Toluolsulfoester des o-Nitro-phenylbrenztraubensäure-äthylester-oxims.

5 g des voranstehenden Oxims werden in 7 ccm Pyridin gelöst und allmählich eine Lösung von 3,8 g p-Toluolsulfochlorid in 6 ccm Pyridin unterhalb 0° zugegeben. Man läßt im Eisschrank 12 Stunden stehen, gießt dann in Eiswasser und rührt den zähöligen Rückstand mit etwas Alkohol an. Der Sulfoester ist auffallenderweise sehr beständig und läßt sich aus siedendem Alkohol umkristallisieren. Man erhält ihn dabei in Gestalt rotgelber, glänzender Kristalle vom Schmp. 120°. Ausbeute an reiner Substanz: 3,4 g.

0,1205 g Subst.: 0,2358 g CO_2; 0,0508 g H_2O. — 0,1282 g Subst.: 8,2 ccm N (23°, 734 mm). — 0,1488 g Subst.: 0,0869 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{18}O_7N_2S$ (406,31) Ber. C 53,18 H 4,47 N 6,90 S 7,89.
Gef. C 53,37 H 4,72 N 7,12 S 8,02.

o-Nitro-phenoxy-aceton.

35 g fein gepulvertes staubtrocknes o-Nitrophenolkalium werden mit 60 g Aceton und 64 g Chloraceton im Ölbad am Rückflußkühler zunächst eine halbe Stunde lang auf 90°, dann noch 1 Stunde auf 115—120° erhitzt. Werden jetzt Aceton, überschüssiges Chloraceton und zurückgebildetes o-Nitro-phenol durch Wasserdampf abgetrieben und das zurückbleibende Ätherketon [24]) aus Alkohol umkristallisiert, erhält man schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 69—70°. Ausbeute: 13 g.

o-Nitro-phenoxy-aceton-oxim.

19,5 g des voranstehenden Ketons werden in 100 ccm Alkohol mit einer Lösung von 7,7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 9 g trocknem Natriumacetat in 20 ccm Wasser 5 Minuten erhitzt, vom Kochsalz abfiltriert und am Rückflußkühler 1 Stunde lang gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim in fast farblosen Nadeln aus. Aus Alkohol umkristallisiert: Schmp. 134° [25]). Ausbeute: 20 g.

---

[24]) Vgl. R. Stoermer und Brockerhof, B. 30, 1634 [1897].
[25]) Vgl. R. Stoermer und Brockerhof, B. 30, 1631 [1897], die einen Schmp. von 102° angeben.

0,1343 g Subst.: 15,9 ccm N (18°, 739 mm).

$C_9H_{10}O_4N_2$ (210,09) Ber. N 13,34. Gef. N 13,50.

(o-Nitro-phenoxy-aceton-oxim)-p-toluolsulfoester.

10,5 g dieses Oxims werden in 15 ccm Pyridin gelöst und bei 0° eine Lösung von 9,5 g p-Toluolsulfochlorid in 12 ccm Pyridin in kleinen Portionen zugegeben. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank wird in Eiswasser gegossen und der in fester Form sich ausscheidende Ester in einer Reibschale gut zerrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton gepreßt und aus Alkohol umkristallisiert: Derbe, schwachgelbe Kristalle vom Schmp. 104°. Ausbeute: 17 g. Auch hier ist die Beständigkeit des Sulfoesters gegenüber kochendem Alkohol auffallend.

0,1410 g Subst.: 0,2735 g CO_2; 0,0586 g H_2O. — 0,1504 g Subst.: 10,3 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{16}H_{16}O_6N_2S$ (364,21) Ber. C 52,73 H 4,43 N 7,69.
Gef. C 52,90 H 4,65 N 7,79.

2,4-Dinitro-phenoxy-aceton.

29,1 g 2,4-Dinitro-phenol-silber (aus 2,4-Dinitro-phenol-kalium und Silbernitrat) werden in 250 ccm trocknem Benzol suspendiert, 18,4 g Jodaceton zugegeben, am Rückflußkühler 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und filtriert. Bei Zugabe von Petroläther (40—60°) scheidet sich das Ätherketon in hellgelben Kristallen ab. Aus Methylalkohol kristallisiert es in fast farblosen Nadeln von Schmp. 94°. Ausbeute: 10 g.

0,1287 g Subst.: 0,2133 g CO_2; 0,0410 g H_2O. — 0,1205 g Subst.: 12,5 ccm N (21°, 737 mm).

$C_9H_8O_6N_2$ (240,07) Ber. C 44,98 H 3,36 N 11,67.
Gef. C 45,20 H 3,56 N 11,68.

2,4-Dinitro-phenoxy-aceton-oxim.

12 g dieses Ketons werden in 100 ccm Alkohol aufgenommen, eine Lösung von 3,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4,1 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser zugegeben, 5 Minuten erwärmt, vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und das Filtrat 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das Oxim in gelben Nadeln. Aus Alkohol umkristallisiert: Schmp. 154°. Ausbeute: 10 g.

0,1354 g Subst.: 0,2107 g CO_2; 0,0453 g H_2O. — 0,1220 g Subst.: 18 ccm N (18°, 733 mm).

$C_9H_9O_6N_3$ (255,09) Ber. C 42,34 H 3,55 N 16,48.
Gef. C 42,44 H 3,74 N 16,69.

(2,4-Dinitro-phenoxy-aceton-oxim-)p-toluolsulfoester.

12,8 g des voranstehenden Oxims werden in 15 ccm Pyridin bei 0° mit einer Lösung von 9,5 g p-Toluolsulfochlorid in 11 ccm Pyridin wie bisher behandelt. Auch dieser Sulfoester läßt sich aus siedendem Alkohol umkristallisieren: Gelbe, derbe Nadeln vom Schmp. 123°. Ausbeute 19,2 g.

0,1550 g Subst.: 0,2668 g CO_2; 0,0537 g H_2O. — 0,1478 g Subst.: 13,7 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{16}H_{15}O_8N_3S$ (409,21) Ber. C 46,92 H 3,69 N 10,27.
Gef. C 46,94 H 3,87 N 10,49.

Lebenslauf.

Am 3. März 1902 wurde ich, Ging-Gang Hu, als ältester Sohn des in Peking wohnenden Privatmanns, Juan Kuai Hu, geboren. In Tientsin besuchte ich das Realgymnasium, an dem ich zu Ende des Winter-Semesters 1921 die Reifeprüfung ablegte. Vom Sommer-Semester 1922 bis Winter-Semester 1922/23 belegte ich an der Technischen Hochschule in Berlin und am Technikum zu Altenburg anschließend bis Winter-Semester 1923/24. Ab Sommer-Semester 1927 widmete ich mich dem Studium der Chemie in Tübingen und bestand am 2. August 1928 das erste, am 15. Januar 1930 das zweite Verbandsexamen. Seither beschäftigte ich mich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit.